

Purification of a polycarbonate prepolymer by a two phase boundary process in order to remove salts, monomers, catalyst etc.

Patent Number: DE19510061

Publication
date:

1996-09-26

Inventor(s):

VERHOEVEN WERNER DR (BE); SLUYTS DOMIEN (BE); DENECKE: GABRIEL DR (BE); OSSELAER TONY VAN DR (BE); HINZ JUERGEN (BE); VAES JOHAN (BE); BRUYNSEELS FRANK DR (BE); VOS STEFAAN DE (BE)

Applicant(s):

BAYER ANTWERPEN NV (BE)

Requested
Patent:☐ DE19510061Application
Number:

DE19951010061 19950320

Priority Number
(s):

DE19951010061 19950320

IPC

Classification:

C08G64/40 ; C08G63/90 ; C08G64/20 ; C08G64/04 ; C08G64/16 ; C08G63/64

EC

Classification:

C08G64/40D

Equivalents:

Abstract

Method for purifying (co)polycarbonate or polyester carbonate, pref. polycarbonate, prepolymer by a two-phase boundary layer process, in order to remove impurities from the production process, comprises the following steps: (1) the production process mixture is separated into an organic phase containing polycarbonate and an aqueous phase containing salts; (2) the organic phase is mixed with dilute mineral acid to remove any catalyst and then it is washed; (3) the aqueous phase is separated from the two-phase mixture from step (2) and the organic phase is optionally passed over one or more coalescers to remove any salt-containing water; (4) the organic phase is washed with water or optionally dilute acid again in at least one washing and separation step; and (5) the aqueous phase is removed from the organic phase which is then optionally passed over one or more coalescers to remove water. All of the coalescers are packed with a material that has strongly hydrophobic surfaces and at least one coalescer is used for a phase separation step.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 10 061 A 1**

⑤ nt. Cl. 6:
C 08 G 64/40
C 08 G 63/90
/ C 08 G 64/20, 64/04,
64/16, 63/64

⑲ Aktenzeichen: 195 10 081.1
⑳ Anmeldetag: 20. 3. 95
㉑ Offenlegungstag: 26. 9. 95

DE 195 10 061 A 1

⑦ Anmelder:
Bayer Antwerpen N.V., Antwerpen, BE

⑭ Vertreter:
Steiling, L., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 51373
Leverkusen

⑫ Erfinder:
Verhoeven, Werner, Dr., Kalmthout, BE; Sluyts,
Domien, Hoevenen, BE; Denecker, Gabriel, Dr.,
Heide-Kalmthout, BE; Osselaer, Tony van, Dr., St.
Niklaas, BE; Hinz, Jürgen, Brasschaat, BE; Vaes,
Johan, Kalmthout, BE; Bruynseels, Frank, Dr., St.
Gillis-Waas, BE; Vos, Stefaan Dr., Gravenwezel, BE

⑤ Verfahren zur Reinigung von Polycarbonat

⑤ Die Erfindung betrifft ein Reinigungsverfahren für Polycarbonat, hergestellt nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren, bei dem geringe Restmengen produktionsbedingter Verunreinigungen, insbesondere Salze, mit Hilfe eines mehrstufigen Wasch-/Trennprozesses unter Verwendung mindestens eines hydrophoben Coalescers aus der organischen Lösung des Polymers entfernt werden.

DE 195 10 061 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 95 802 049/119

6/25

DE 195 10 061 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsverfahren für Polycarbonate, insbesondere aromatische Polycarbonate, Copolycarbonate oder Polyester-carbonate, hergestellt nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren, bei dem geringe Restmengen produktionsbedingter Verunreinigungen, insbesondere Salze, mit Hilfe eines mehrstufigen Wasch/Trennprozesses unter Verwendung mindestens eines hydrophoben Coalescers aus der organischen Lösung des Polymers entfernt werden.

Die Herstellung von Polycarbonat nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren ist in zahlreichen Veröffentlichungen publiziert. Beispielhaft sei hier auf die Darstellung der Grundlagen des Herstellungsverfahrens in H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, New York, 1964, S. 33ff. verwiesen.

Polycarbonate, die nach dem Grenzflächenverfahren hergestellt werden, enthalten als Verunreinigung geringe Mengen Salze, die die Qualität des Kunststoffes negativ beeinflussen können. Zum Beispiel wird die Hydrolysebeständigkeit des Polycarbonats verringert.

Während der Reaktion wird die wäßrige Phase in der organischen Phase emulgiert. Dabei entstehen Tröpfchen unterschiedlicher Größe. Nach der Reaktion wird die organische Phase üblicherweise von der wäßrigen Phase durch ein Trenngefäß und mehrere Washstufen getrennt. Durch die hohe Viskosität der Polymerlösung werden beim bekannten Aufbereitungsverfahren die feinsten Tröpfchen nicht abgetrennt. Diese Wassertropfen enthalten aber noch Mutterlauge aus der Reaktion. Die Mutterlauge besteht aus mehreren Salzen, insbesondere Natriumchlorid, Natriumcarbonat, eventuell Natriumsulfat und Spuren unreaktierter Rohstoffe wie Phenol, Isocetylphenol, Ethylpiperidin und Bisphenol.

Die Polymerlösung, die üblicherweise Polycarbonat in einem Lösungsmittelgemisch von Methylenchlorid und Chlorbenzol enthält, ist nach der Trennung und Wasche klar durchsichtig. Beim Abkühlen wird die Polymerlösung trübe. Die Trübung wird verursacht durch geringe Mengen Wasser in der Lösung, die zusammen mit den Spuren Restsalze kondensieren. Wenn man die Lösung bei -20°C ausfriert, einen Teil der Tröpfchen abtrennt und analysiert, so stellt man fest, daß die oben erwähnten Verunreinigungen darin zu finden sind. Die verbleibende Polymerlösung ist glasklar. Das Ausfrieren des Restwassers als Reinigungsmethode ist aber kostspielig und insbesondere im technischen Maßstab zu umständlich und aufwendig.

Ein weiterer Nachteil der aus dem Phasengrenzflächenverfahren erhältlichen Polycarbonatlösung ist, daß sich die teilweise bei Raumtemperatur trübende Lösung nicht einer nachgeschalteten Lösungsfiltration unterziehen läßt, da die Filtertücher sich bald mit geliertem Polycarbonat verstopfen. Eine Feinstfiltration kommt daher zur Entfernung von Restmengen salzhaltigen Wassers auch nicht in Frage.

Es ist grundsätzlich bekannt, schwierig weiter zu behandelnde Emulsionen durch den Einsatz von Coalescern zu brechen, um restliche Mengen an Wasser aus zum Beispiel Wasser in Öl-Emulsionen abzutrennen. Nach G.S. Laddha und T.E. Degaleesan in "Handbook of Solvent Extraction", Herausgeber T.C. Lo, M.H. Baird und C. Hanson, John Wiley and Sons, New York, 1983, S. 125 ff. wird der Einsatz von hydrophilen Oberflächenmaterialien zur Erniedrigung des Kontaktwinkels bei der Benetzung und zur Verbesserung der Coaleszenz empfohlen (siehe Handbook of Solvent Extraction, S. 139, Kap. 4.4.1). Alle Versuche mit entsprechenden Coalescermaterialien und unterschiedlichen Kombinationen mit Separatoren waren jedoch ohne Erfolg.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Reinigungsverfahren für die Polycarbonatlösung zu entwickeln, das die genannten Nachteile nicht aufweist und es ermöglicht, den Restwasser- und Restsalzgehalt der Polycarbonatlösung noch weiter zu erniedrigen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Reinigung von Polycarbonat, Copolycarbonat oder Polyester-carbonat, insbesondere Polycarbonat, hergestellt nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren von produktionsbedingten Verunreinigungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die aus dem Herstellungsverfahren erhältliche Mischung aus polycarbonathaltiger organischer Phase und salzhaltiger wäßriger Phase in einer ersten Trennstufe in die zwei Phasen getrennt, die organische Phase anschließend mit verdünnter Mineralsäure zur Entfernung von gegebenenfalls verbliebenem Katalysator vermischt und gewaschen wird, das entstandene Zweiphasengemisch in einer Phasentrennvorrichtung von der wäßrigen Phase befreit wird, die verbleibende Polycarbonat-haltige organische Phase gegebenenfalls über einen oder mehrere Coalescer geleitet wird zur Befreiung von anhaftendem salzhaltigem Restwasser, und anschließend die Polycarbonat-haltige organische Phase in mindestens einem weiteren Wasch- und Trennvorgang erneut mit Wasser oder gegebenenfalls verdünnter Säure gewaschen, in einer Phasentrennvorrichtung von der wäßrigen Phase befreit und gegebenenfalls in einem oder mehreren hintereinander liegenden Coalescern von anhaftendem Restwasser getrennt wird, wobei alle verwendeten Coalescer mit einem Material mit stark hydrophober Oberfläche gepackt sind, und mindestens jedoch ein Coalescer zur Phasentrennung eingesetzt wird.

Geeignete bevorzugte (aromatische) Polycarbonate oder (aromatische) Copolycarbonate, die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommen, sind solche auf der Basis von Bisphenolen wie Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxybiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, α,α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Bevorzugt finden weiter aromatische Polyester-carbonate Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren, die aus mindestens einem aromatischen Diol, aus mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure und gegebenenfalls aus Kohlensäure aufgebaut sind. Geeignete Bisphenole hierzu sind beispielsweise die bereits oben genannten. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Orthophthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, tert-Butylisophthalsäure, 3,3'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Benzophenondicarbonsäure, 3,3'-Benzophenondicarbonsäure, 4,4'-Diphenyletherdicarbonsäure, 4,4'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 2,2-Bis-(4-carboxyphenyl)-propan und Trimethyl-3-phenylindan-4,5'-dicarbonsäure.

DE 195 10 061 A1

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Coalescer am Ende der Wasch- und Trennstrecke hinter der letzten Phasentrennvorrichtung eingesetzt. Der Coalescer enthält erfindungsgemäß eine Packung aus stark hydrophobem Material. Als bevorzugtes Material wird ein Filter aus silikonhaltigen Fasern, Polypropylen- oder Polytetrafluorethylenfasern eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Polytetrafluorethylenfasern.

Der Einsatz silikonisierter Filter als hydrophobes Coalescermaterial erwies sich jedoch nach längerem Gebrauch als vergleichsweise weniger gut geeignet, da sich die Oberfläche teilweise ablöste.

Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren kann durchgeführt werden bei einer Temperatur der organischen Phase von 30 bis 100°C, bevorzugt von 30 bis 50°C. Bevorzugt wird die organische Phase vor dem Einlauf in den Coalescer auf $\leq 25^\circ\text{C}$, insbesondere 5–20°C gekühlt.

Als Phasentrennvorrichtungen zur Abtrennung von organischer und wäßriger Phase im erfindungsgemäßen Verfahren können grundsätzlich bekannte Trenngefäße, Phasenseparatoren, Zentrifugen, Extraktionskolonnen, eine Kombination Mischer/Absetztank, allein oder in beliebiger Kombination untereinander eingesetzt werden. In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird ein Coalescer erst nach dem dritten insbesondere nach dem vierten Wasch-/Trennvorgang hinter der Phasentrennvorrichtung eingesetzt.

Die organische Phase enthält je nach Herstellungsprozeß als Lösungsmittel üblicherweise Methylchlorid und/oder Chlorbenzol, wobei der Chlorbenzolanteil in einer Mischung mit Methylchlorid bis 60 Gew.% betragen kann.

Das Verfahren wird üblicherweise bei Umgebungsdruck oder leicht erhöhtem Druck (einige bar) durchgeführt.

Die aus dem Verfahren erhaltene Polycarbonatlösung wird anschließend in an sich bekannter Weise vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene Polycarbonat in üblicher Weise isoliert und weiterverarbeitet.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu entfernenden Verunreinigungen sind u. a. Sätze, restlicher Katalysator (z. B. Triethylamin oder n-Alkylpiperidin) oder Kettenabbrecher und nicht umgesetztes Monomer.

Beispiele

Vergleichsversuch

Die aus einer kontinuierlichen Anlage zur Herstellung von Polycarbonat (Gewichtsmittel-Molekulargewicht M_w : ca. 30 000) nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren auslaufende Mischung aus Polycarbonat-Lösung und Mutterlauge wurde in einer Nachbehandlung extrahiert und gewaschen. In der Nachbehandlungsstrecke waren nach einem Trenngefäß 6 Trennstufen nachgeschaltet, um die wäßrige Phase nach jedem Waschen von der organischen Phase abzutrennen. Die organische Phase wurde nach dem Trenngefäß und vor der ersten Trennstufe mit Wasser und vor der zweiten Trennstufe mit etwa 1%iger Mineralsäure gemischt und gewaschen. In den weiteren Trennstufen wurde mit vollentsalztem Wasser gewaschen. Die behandelte Polycarbonat-Lösung wies während der Wasch- und Trennprozesse eine Temperatur von etwa 30°C auf. Die abgeschiedene wäßrige Phase wurde nach dem Trenngefäß bzw. nach der 6. Trennstufe jeweils analysiert, insbesondere auf ihren Salzgehalt. Dabei fällt der Salzgehalt im separierten Wasser von Stufe zu Stufe, wie man der Tabelle 1 entnehmen kann. Man könnte hieraus zunächst annehmen, daß die organische Phase nach der letzten Trennstufe weitestgehend von Salz befreit sind. Es bleibt jedoch in der organischen Phase ein störender nicht zu entfernender Restsalzgehalt, der zu Verkrustungen und Verunreinigungen an Anlageteilen, insbesondere Wärmetauschern, bei der Weiterverarbeitung der organischen Phase, die das Polycarbonat enthält, führt. Die Verunreinigungen führen nachfolgend zu Einbußen hinsichtlich der Produktqualität des gereinigten Polycarbonats.

Beispiele 1 bis 7

Es wurde die gleiche Anlage wie im Vergleichsversuch verwendet. Abwechselnd wurde jeder Trennstufe entsprechend dem Vergleichsversuch, ein Coalescer mit einer Teflonfaserpackung (Hersteller: Fa. Franken) versuchsweise nachgeschaltet. Bei jedem der sieben Versuche wurde die vom Coalescer separierte wäßrige Lösung auf ihren Salzgehalt analysiert. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 rechts wiedergegeben. Man erkennt, daß auch hinter den letzten Stufen 4 bis 6 noch ein erheblicher Anteil Salz im Produkt verblieben ist, der mit Hilfe des Coalescers entfernt werden kann. Die organische Phase erscheint aufgrund der Abscheidungswirkung des Coalescers schon bei Einsatz des Coalescers nach der 4. Stufe klar, wohingegen die organische polycarbonathaltige Phase bei der Reinigung ohne Coalescer bis nach der 6. Stufe trübe bleibt.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Analysendaten auf Grund leicht schwankender Betriebsbedingungen von Beispiel zu Beispiel schwanken. Die Schwankungen bewegen sich jedoch lediglich innerhalb einer Größenordnung, wohingegen die wesentlichen Unterschiede zwischen den Vergleichsversuchsdaten und den erfindungsgemäßen Beispielen drei und mehr Größenordnungen betragen.

Es zeigt sich zudem, daß der Einsatz des Coalescers am günstigsten nach der 4. Trennstufe erfolgt, da dort der Coalescer am effektivsten arbeitet.

Versuche die Abtrennung der Salze mit hydrophilen Coalescerpackungen zu bewirken, die zur Abscheidung der wäßrigen Phase in der Literatur vorgeschlagen werden, brachten völlig unzureichende Trennergebnisse.

DE 195 10 061 A1

Tabelle 1

| T = 30°C Straße 1 | Vergleichsversuch | | | Bei- spiele | Beispiele 1 bis 7 nach Coalescer | | |
|----------------------|------------------------|------------------------------------|---|----------------|-------------------------------------|---|-------------------------------|
| | Org. Phase Aussehen | Na ⁺ Cl ⁻ | Wäßrige Phase (in ppm) CO ₃ ⁻⁻ | | Org. Phase Aussehen | Wäßrige Phase (in ppm) Na ⁺ Cl ⁻ | CO ₃ ⁻⁻ |
| Trenngefäß | sehr trübe | 39000 | 63400 | 1 | sehr trübe | 34000 | 12126 |
| Trennstufe 1 | sehr trübe | 1200 | 5400 | 2 | sehr trübe | 6100 | 3243 |
| Trennstufe 2 | sehr trübe | 6,4 | 7100 | 3 | trübe | 9000 | 2678 |
| Trennstufe 3 | sehr trübe | 0,7 | 165 | 4 | trübe | 4100 | 1218 |
| Trennstufe 4 | trübe | 0,2 | <15 | 5 | klar | 2300 | 719 |
| Trennstufe 5 | trübe | 0,3 | <15 | 6 | klar | 3400 | 1220 |
| Trennstufe 6 | trübe | 0,2 | <15 | 7 | klar | 8800 | 2600 |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Polycarbonat, Copolycarbonat oder Polyestercarbonat, insbesondere von Polycarbonat, hergestellt nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren von produktionsbedingten Verun-

DE 195 10 061 A1

reinigungen, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Herstellungsverfahren erhaltliche Mischung aus polycarbonathaltiger, organischer Phase und salzhaltiger, wäßriger Phase in einer ersten Trennstufe in die zwei Phasen getrennt, die organische Phase anschließend mit verdünnter Mineralsäure zur Entfernung von gegebenenfalls verbliebenem Katalysator vermischt und gewaschen wird, das entstandene Zweiphasengemisch in einer Phasentrennvorrichtung von der wäßrigen Phase befreit wird, die verbleibende Polycarbonat-haltige organische Phase gegebenenfalls über einen oder mehrere Coalescer geleitet wird zur Befreiung von anhaftendem salzhaltigem Restwasser und anschließend die Polycarbonat-haltige organische Phase in mindestens einem weiteren Wasch- und Trennvorgang erneut mit Wasser oder gegebenenfalls verdünnter Säure gewaschen, in einer Trennvorrichtung von der wäßrigen Phase befreit und gegebenenfalls in einem oder mehreren hintereinander liegenden Coalescern von anhaftendem Restwasser befreit wird, wobei alle verwendeten Coalescer mit einem Material mit stark hydrophober Oberfläche gepackt sind, und mindestens jedoch ein Coalescer zur Phasentrennung eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase durch mindestens 3 Wasch- und Trennvorgänge geführt wird, bevor sie über einen Coalescer geleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase durch mindestens 4 Wasch- und Trennvorgänge geführt wird, bevor sie nach der Phasentrennvorrichtung über einen Coalescer geleitet wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Coalescerpackung aus silicium-beschichteten Fasern, Polypropylen- oder Polytetrafluorethylenfasern besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Polytetrafluorethylenfasern als Coalescermaterial verwendet werden.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennen und Coalescieren bei einer Temperatur von 30 bis 100°C durchgeführt wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Phasentrennvorrichtungen Trenngefäße, Phasenseparatoren, Zentrifugen, Extraktionskolonnen, eine Kombination aus Mischer und Absetztank allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der organischen Phase während der Wasch- und Trennvorgänge von 30 bis 100°C beträgt, die organische Phase aber vor dem Einlauf in den hydrophoben Coalescer auf $\leq 25^\circ\text{C}$ gekühlt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der organischen Phase von 30 bis 50°C beträgt und vor dem Einlauf in den hydrophoben Coalescer auf 5 bis 20°C gekühlt wird.